

English Abstract of KP2001-0099909

BINDER COMPOSITION FOR ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY AND UTILIZATION THEREOF

A binder composition for use in producing an electrode for lithium-ion secondary batteries which comprises: particles of a polymer which (1) has structural units (a) derived from a mono-ethylenically unsaturated carboxylic ester monomer and at least one kind of structural units selected from structural units (b) derived from a mono-ethylenically unsaturated carboxylic acid monomer and structural Units (c) derived from a conjugated diene monomer, (2) has a ratio of [structural units (a)]/[structural units (b) + structural units (c)] of (99 to 60)/(1 to 40) by weight, (3) has a total content of the structural units (a), (b), and (c) of 80 wt.% or higher based on all structural units, and (4) has substantially no structural units derived from a mono-ethylenic aromatic hydrocarbon monomer; and an organic dispersion medium which (5) has a boiling point at ordinary pressure of 80 to 35 °C and in which the polymer particles are dispersed. When an electrode produced with the binder composition is employed in a lithium-ion secondary battery, the battery has a high capacity and excellent charge-discharge characteristics at high temperatures.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
H01M 4/62

(11) 공개번호 특2001-0099909
(43) 공개일자 2001년11월09일

(21) 출원번호 10-2001-7007999
(22) 출원일자 2001년06월22일
번역문 제출일자 2001년06월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2000/00282
(86) 국제출원출원일자 2000년01월21일

(87) 국제공개번호 WO 2000/45452
(87) 국제공개일자 2000년08월03일

(81) 지정국 국내특허 : 일본, 대한민국, 미국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 프랑스, 영국, 그리스,
아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 스페인,
(30) 우선권주장 1999-019709 1999년01월28일 일본(JP)
(71) 출원인 니폰제온 가부시기가이샤
나카노 가스히코
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 6반 1고
(72) 발명자 야마모토하루히사
일본도쿄도지요다쿠마루노우치2쵸메6반1고니폰제온가부시기가이샤나이
나카야마아키라
일본가나가와켄가와사키시가와사키쿠야코1쵸메2반1고니폰제온가부시기가이샤소고카이하
쵸센터나이
(74) 대리인 하상구
하영옥

심사청구 : 없음

(54) 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물 및 그것의 이용

요약

리튬이온 이차전지용 전극의 제조에 사용되는 바인더 조성물은,

(1) 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 단량체에서 유래한 구조단위(a)와, 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체에서 유래한 구조단위(b) 및 공역디엔 단량체에서 유래한 구조단위(c)중에서 선택된 1종 이상의 구조단위를 보유 하고,

- (2) 구조단위(a) / (구조단위(b) + 구조단위(c)) = 99~60/1~40((a) + (b) + (c) = 100 인 경우의 중량비)이며,
- (3) 구조단위(a), 구조단위(b), 및 구조단위(c)의 합계가 전 구조단위에 대하여 80중량% 이상인
- (4) 모노에틸렌성 방향족 탄화수소 단량체에서 유래한 구조단위를 실질적으로 보유하지 않는 중합체 입자가,
- (5) 상압에서 비점이 80℃~350℃인 유기분산매중에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물이며, 이 바인더 조성물을 사용하여 제조되는 전극을 구비한 리튬이온 이차전지는 고온에서 용량이 크고, 또 고온에서 충방전 특성도 우수하다.

명세서

기술분야

본 발명은 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물 및 그것의 이용에 관한 것이다.

배경기술

최근, 노트형 컴퓨터나 휴대전화, PDA 등의 휴대단말이 널리 보급되고 있다. 그리고, 이것들의 전원으로 사용되고 있는 이차전지로는 리튬이온 이차 전지가 다수 사용되고 있다.

그런데, 이러한 휴대단말은 소형화, 박형화, 경량화, 고성능화가 빠르게 진행되고 있고, 이에 따라 리튬이온 이차전지(이하, 간단히 「전지」라고 함)도 마찬가지로 상기와 같이 제조할 필요가 있는 동시에, 저비용화가 강력히 요구되고 있다.

종래부터, 리튬이온 이차전지용 전극(이하, 간단히 「전극」이라고 함)용 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(이하, 「PVDF」라고 함)이 공업적으로 많이 사용되고 있지만, 전지의 고성능화에 있어서 현재의 요구정도로는 충분한 대응이 되지 않는다. 이것은, 그것의 낮은 결착성에 기인하는 것으로 사료된다.

그 점에서, 보다 고성능인 전지가 필요하며, PVDF를 대체하는 바인더의 개발이 활발히 행해지고 있으며, 특히 에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 등의 극성기를 보유하는 단량체를 사용하여 제조된 중합체가 집전체와 활성물질과의 결착성이 우수하다는 점에서 널리 연구되고 있다. 예를 들어, 에틸렌성 탄화수소 단량체에서 유래하는 단위를 40중량% 이상 함유하는 에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르와 에틸렌성 탄화수소와 에틸렌성 불포화 디카르복실산 무수물을 중합하여 얻어지는 중합체(일본국 특허공개 평 6-223833호 공보)나, 에틸렌성 탄화수소 단량체에서 유래하는 단위를 40중량% 이상 함유하는 에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 단량체와 에틸렌성 탄화수소 단량체와 에틸렌성 불포화 디카르복실산(또는 에스테르)단량체를 중합하여 얻어지는 중합체(일본국 특허공개 평 6-325766호 공보)등의 에틸렌성 탄화수소 단량체에서 유래하는 구조단위를 보유하는 중합체를 바인더로 하는 것이 제안되어 있다. 이 밖에, 적어도 아크릴산 또는 메타크릴산에스테르, 아크릴로니트릴 및 산성분을 보유하는 비닐 단량체를 공중합하여 얻어지는 단량체(일본국 특허공개 평 8-287915호 공보), 메타크릴산메틸·부타디엔고무(일본국 특허공개 평 4-255670호 공보) 등의 중합체도 사용하는 것이 제안되어 있다. 이와 같은 바인더를 사용하여 전지의 양극이나 음극을 제조하면, 활성물질과 집전체와의 결착성이나, 활성물질끼리의 결착성이 PVDF보다 양호해지기 때문에, 우수한 전지성능, 특히 양호한 충전사이클 특성과 높은 용량을 얻을 수 있다. 또한, 이러한 바인더는 PVDF와 비교해서 소량 사용하여도 좋기 때문에, 경량화가 가능하며, 중합체가 저가일 뿐만 아니라 저비용화가 가능하다. 이 때문에, 이러한 중합체는 우수한 바인더로 기대되고 있다.

한편, 휴대단말의 보급과 발달에 있어서, 다양한 조건, 특히 50℃ 이상의 고온조건 등에서 사용하거나 보관되지 않도록 되어 있다. 그런데, 이미 공업적으로 생산되고 있는 PVDF를 바인더로 제조한 전극을 사용한 리튬이온 이차전지를 20

~25℃의 실온조건에서의 충방전 사이클특성과 비교하면, 50℃ 이상의 고온조건에서는 이 이차전지의 충방전 사이클특성은 극단적으로 저하된다. 그래서, 전지재료, 전지제조방법, 전지구조 등을 개선하는 것으로 고온에서의 전지특성을 확보하는 연구가 진행되고 있긴 하지만, 아직 충분하지 않고 전극제조에 사용되는 바인더를 개량하는 것이 필요해지고 있다.

본 발명자들의 검토에 의하면, 상기 PVDF로 대체되는 중합체를 바인더로 사용하여 제조한 전극을 이용한 전지의 실온에서의 충방전 사이클 특성은 확실하게 우수해지고 있긴 하더라도, 에틸렌성 탄화수소 단량체에서 유래하는 구조단위가 지나치게 많고, 니트릴기가 다수 존재하고 있는 중합체에서는 50℃ 이상에서의 충방전 사이클 특성이 대폭적으로 저하된다는 것이 판명되었다.

그런데, 국제공개 WO 98/14519호 공보에서, 톨루엔에 대한 불용분으로 산출되는 겔함량이 50% 이상인 중합체를, 상압에서의 비점이 80℃ 이상인 유기분산매중에 분산시킨 중합체 분산조성물을 바인더 조성물로 사용하는 것이 제안되어 있다. 이 바인더 조성물은 유기용액 형태의 바인더 조성물과 비교하여 집전체와 활성물질, 활성물질끼리의 결합성이 우수할 뿐만 아니라, 충방전사이클 특성이 보다 우수하다. 그러나, 본 발명자들에 의한 반복적인 연구결과, 당해 공보에 구체적으로 개시되어 있는 방향족 탄화수소 단량체에서 유래한 구조단위를 포함하는 중합체의 분산 조성물을 바인더 수지로 사용하는 경우, 얻어지는 전지를 상온에서 사용하면 높은 충방전 사이클 특성을 유지하긴 하지만, 50℃ 이상의 고온조건하에서 사용하면 높은 충방전 사이클 특성을 확보하는 것이 어렵다는 것이 판명되었다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은, 고온에서의 충방전 사이클 특성이 우수한 리튬이온 이차전지를 얻기 위해서 예의검토한 결과, 전극용 바인더 조성물로 특정한 중합체입자를 특정한 유기분산매에 분산시킨 것을 사용하면, 전지의 고온에서의 충방전 사이클 특성이 향상되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

이렇게 하여 본 발명에 의한, 제 1발명으로,

- (1) 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 단량체에서 유래하는 구조단위(a)와, 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체에서 유래하는 구조단위(b) 및 공역디엔 단량체에서 유래하는 구조단위(c)중에서 선택된 1종 이상의 구조단위를 보유하고,
- (2) 구조단위(a)/(구조단위(b)+구조단위(c))= 99~60/1~40((a)+(b)+(c)=100으로 한 경우의 중량비),
- (3) 구조단위(a), 구조단위(b) 및 구조단위(c)의 합계가 전 구조단위에 대하여 80중량% 이상인,
- (4) 모노에틸렌성 방향족 탄화수소 단량체에서 유래하는 구조단위를 실질적으로 보유하지 않은 단량체 입자가,
- (5) 상압에서 비점이 80℃ 이상 350℃ 이하인 유기분산매중에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물이 제공된다.

그리고, 제2 발명으로, 상기 바인더 조성물과 활성물질을 함유하는 리튬이온 이차전지 전극용 슬러리(이하, 「슬러리」라고 함)가 제공되고, 제3 발명으로, 상기 슬러리를 사용하여 제조된 리튬이온 이차전지용 전극이 제공되며,

제4 발명으로 상기 전극을 사용하여 제조되는 리튬이온 이차전지가 제공된다.

이하에 본 발명을 상세하게 설명한다.

1. 바인더 조성물

본 발명의 바인더 조성물은 특정한 중합체 입자가 상압에서 비점이 80℃~350℃의 유기분산매중에 분산되어 있는 중합체 입자분산액이며, 조성물중의 중합체 입자함량은 조성물 중량에 대하여, 일반적으로 0.2~80중량%, 바람직하게는 0.5~70중량%, 보다 바람직하게는 0.5~60중량%이다.

(중합체 입자)

본 발명에 사용되는 중합체 입자는, 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 단량체에서 유래하는 구조단위(a)(이하, 「구조단위a」라고 함)와 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체에서 유래하는 구조단위(b)(이하, 「구조단위b」라고 함) 및/또는 공역디엔 단량체에서 유래하는 구조단위(c)(이하, 「구조단위c」라고 함)을 보유하고, 모노에틸렌성 방향족 탄화수소 단량체에서 유래하는 구조단위를 실질적으로 보유하지 않는 것이며, 구조단위 a, b, 및 c의 합계비율이 중합체의 전 구조단위중 80중량% 이상인 것이다.

여기에서, 「모노에틸렌성 방향족 탄화수소 단량체」로는, 방향족환을 보유하는 모노에틸렌성 탄화수소 단량체를 말하는 것으로서, 그것의 구체적인 예로는 스티렌, o-, m-, 및 p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, o-, m-, 및 p-에틸스티렌, 비닐나프탈렌 등이 있다. 「모노에틸렌성 방향족 탄화수소 단량체에서 유래하는 구조단위를 실질적으로 보유하지 않는다」는 것은, 모노에틸렌성 방향족 탄화수소 단량체에서 유래하는 구조단위가, 중합체의 전 구조단위에 대하여 5중량% 이하, 바람직하게는 2중량% 이하, 보다 바람직하게는 1중량% 이하인 것을 의미하며, 이 구조단위를 전혀 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다.

본 발명에 관한 중합체입자중의 구조단위a와 구조단위 b 및/또는 c의 비율 $a/(b+c)((a)+(b)+(c)=100$ 인 경우의 중량비)은 99~60/1~40, 바람직하게는 99~65/1~35이며, 보다 바람직하게는 98~70/2~30이다. 또한, 구조단위a, 구조단위b 및 구조단위c의 합계가 전체 단위에 대하여 80중량% 이상, 바람직하게는 90중량% 이상이다. 중합체 중의 각 구조단위가 상기 요건을 충족하면 고온에서도 양호한 전지성능이 얻어진다.

그리고, 모노에틸렌성 방향족 탄화수소 단량체에서 유래하는 구조단위와 동일한 정의로, 니트릴기를 보유하는 단량체에서 유래하는 구조단위도 실질적으로 포함하지 않는 것이, 고온에서 보다 안정된 충방전 사이클 특성을 부여한다는 점에서 바람직하다. 니트릴기 함유 단량체의 구체적인 예로는, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴 등의 니트릴기를 함유하는 모노에틸렌성 불포화 단량체가 있다.

모노에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 단량체에서 유래하는 구조단위(a)를 부여하는 단량체로는, 예를 들어 알콜 잔기중에 알킬기 또는 치환 알킬기를 보유하는 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 크로톤산에스테르 등의 모노에틸렌성 불포화 모노카르복실산 에스테르가 있다. 이러한 모노에틸렌성 불포화 모노카르복실산 알킬 또는 치환 알킬에스테르 단량체의 구체적인 예로는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산n-아밀, 아크릴산이소아밀, 아크릴산n-헥실, 아크릴산2-에틸헥실, 아크릴산히드록시프로필, 아크릴산라우릴 등의 아크릴산에스테르; 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산n-아밀, 메타크릴산이소아밀, 메타크릴산n-헥실, 메타크릴산2-에틸헥실, 메타크릴산히드록시프로필, 메타크릴산라우릴 등의 메타크릴산에스테르; 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 크로톤산프로필, 크로톤산부틸, 크로톤산이소부틸, 크로톤산n-아밀, 크로톤산이소아밀, 크로톤산n-헥실, 크로톤산2-에틸헥실, 크로톤산히드록시프로필 등의 크로톤산에스테르; 메타크릴산디메틸아미노에틸, 메타크릴산디에틸아미노에틸 등의 아미노기 함유 메타크릴산 에스테르; 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트 등의 알콕시기 함유 메타크릴산 에스테르; 등의 모노에틸렌성 불포화 모노카르복실산 알킬 또는 치환 알킬 에스테르가 있다. 또한, 알콜 잔기중에 인산 잔기, 술폰산잔기, 붕산잔기 등의 치환기를 갖는 알킬기를 보유하는 (메타)아크릴산에스테르 등도 있다. 이러한 모노에틸렌성 불포화 모노카르복실산 에스테르 중에서도, 알콜잔기중에 탄소수 1~12, 바람직하게는 2~8의 알킬기를 포함하는 (메타)아크릴산에스테르가 특히 바람직하다.

모노에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체에서 유래하는 구조단위(b)를 부여하는 단량체의 구체적인 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산 등의 불포화 모노카르복실산 단량체; 및 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 이타콘산 등의 불포화 디카르복실산 단량체 및 그것의 산무수물 등이 있다. 이중에서도, 아크릴산, 메타크릴산 등의 모노에틸렌성 불포화 모노카르복실산이 바람직하다.

공역디엔 단량체에서 유래하는 구조단위(c)를 부여하는 단량체의 구체적인 예로는, 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,3-펜타디엔, 이소프렌, 1,3-헥사디엔, 2,4-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-헵타디엔 등이 있다.

상기 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 단량체, 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 및 공역디엔 단량체는 각각, 단독이나 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

본 발명에서는, 중합체 입자는 구조단위b와 구조단위c중 어느 하나를 포함하여도, 모두를 포함하고 있어도 좋고, 구조단위b와 구조단위c 모두를 중량비로 1/99~99/1, 바람직하게는 10/90~90/10, 보다 바람직하게는 30/70~80/20의 비율로 포함하는 중합체는 결착성이 특히 우수해서, 바람직하다.

상기 중합체입자중에서도, 상기 구조단위a, b, 및 c 이외에, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조단위(d) (이하, 「구조단위d」라고 함)를 보유하는 중합체 입자가, 특히 바람직하다. 이와 같은 구조단위d를 부여하는 단량체로는, 디비닐벤젠 등의 디비닐화합물, 에틸렌디글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의 디메타크릴산에스테르; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 등의 트리메타크릴산에스테르; 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디아크릴산에스테르; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 등의 트리아크릴산에스테르; 등의 가교성 단량체가 있다. 구조단위d는 전 구조단위에 대하여 20중량% 이하, 바람직하게는 15중량% 이하, 보다 바람직하게는 10중량% 이하의 비율로 중합체입자중에 존재하도록 할 수 있다. 이중에서도 구조단위d가 0.1중량% 이상, 바람직하게는 0.5중량% 이상, 보다 바람직하게는 1중량% 이상의 비율로 존재하면, 안정된 고온에서의 충방전 사이클 특성이 얻어지기 때문에 바람직하다.

이 외의 구조단위로, 상기한 것 이외의 모노에틸렌성 불포화 화합물에서 유래하는 구조단위 등이 중합체 입자중에 전 구조단위에 대하여 15중량% 이하, 바람직하게는 10중량% 이하, 보다 바람직하게는 5중량% 이하 정도의 비율로 존재하여도 좋다.

본 발명에 사용되는 중합체입자의 공중합 성분의 구체적인 예를 이하에 예시하지만, 이들을 미가교 중합체입자이어도 가교중합체 입자이어도 좋지만, 내전해액성 등이 우수한 경향을 보이기 때문에 가교 중합체 입자가 바람직하다.

아크릴산2-에틸헥실/아크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산에틸/아크릴산 공중합체, 아크릴산부틸/아크릴산 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/아크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산/에틸렌글리콜디메타크릴레이트 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산히드록시프로필/아크릴산 공중합체, 아크릴산디에틸아미노에틸/아크릴산 공중합체, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트/아크릴산 공중합체, 크로톤산2-에틸헥실/아크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/크로톤산에틸/아크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산에틸/아크릴산/폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 공중합체, 아크릴산부틸/아크릴산/디비닐벤젠 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산/메타크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산말레인산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산/메타크릴산 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/아크릴산/말레인산 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/이타콘산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/메타크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/메타크릴산에틸/메타크릴산 공중합체, 아크릴산부틸/메타크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/메타크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/메타크릴산/에틸렌글리콜디메타크릴레이트 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/아크릴산히드록시프로필/아크릴산 공중합체, 아크릴산디에틸아미노에틸/메타크릴산 공중합체, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 크로톤산2-에틸헥실/메타크릴산 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/크로톤산에틸/메타크릴산 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/아크릴산에틸/메타크릴산/폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 공중합체, 아크릴산부틸/메타크릴산/디비닐벤젠 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/크로톤산 공중합체,

엔 공중합체, 아크릴산디에틸아미노에틸/1,3-펜타디엔 공중합체, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트/1,3-펜타디엔 공중합체, 크로톤산 2-에틸헥실/1,3-펜타디엔 공중합체, 크로톤산2-에틸헥실/크로톤산에틸/1,3-펜타디엔 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/아크릴산에틸/1,3-펜타디엔/폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 공중합체, 아크릴산부틸/1,3-펜타디엔/디비닐벤젠 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산에틸/아크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산부틸/아크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/아크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산/에틸렌글리콜디메타크릴레이트 /1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산히드록시프로필/아크릴산/ 1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산디에틸아미노에틸/아크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트/아크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 크로톤산2-에틸헥실/아크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/크로톤산에틸/아크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산에틸/아크릴산/폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트/1,3-부타디엔/1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산부틸/아크릴산/디비닐벤젠/1,3-부타디엔 /1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/메타크릴산/1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/아크릴산/말레인산/1,3-펜타디엔 공중합체, 아크릴산2-에틸헥실/이타콘산/1,3-펜타디엔 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/아크릴산/메타크릴산 /1,3-부타디엔/1,3-펜타디엔 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/아크릴산/말레인산 /1,3-펜타디엔 공중합체, 메타크릴산2-에틸헥실/이타콘산/이소프렌 /1,3-펜타디엔 공중합체 등이 있다.

본 발명의 바인더 조성물에서는, 상기 특정한 중합체가 입자형상으로 특정한 유기 분산매중에 분산되어 있다. 이와 같은 분산체를 얻는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 제조효율을 향상시킨다는 점에서, 통상의 방법으로 중합체 입자가 물에 분산된 라텍스를 제조한 다음, 라텍스중의 물을 하기 특정 유기분산매로 치환하는 방법이 바람직하다. 치환방법으로는, 라텍스에 유기분산매를 첨가한 다음, 분산매중의 수분을 증류법, 분별여과법, 분산매 상전환법 등으로 제거하는 방법 등이 있지만, 특히 잔존하는 수분이 3중량% 이하, 바람직하게는 1중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 이하까지 제거하면, 매우 우수한 초기 전지용량 향상효과가 얻어진다. 그 구조는 아직 확실하게 알려져 있지 않지만, 전지 전극용 슬러리중에 수분이 있으면, 집전체에 슬러리를 도포건조하여 전극을 얻는 공정에서 수분이 불충분하게 건조되기 쉬운 것에 기인하는 것으로 사료된다.

라텍스의 제조방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 유화중합법이나 현탁중합법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 「실험화학강좌」 제 28권, (일본화학회편, 환선(丸善)주식회사 발행)에 기재된 방법, 즉, 교반기 및 가열장치가 부착된 밀폐용기에 물, 분산제나 유화제, 가교제 등의 첨가제, 개시제 및 단량체를 소정의 조성이 되도록 첨가하고, 교반하여 단량체 등을 물에 분산 또는 유화시켜, 교반하면서 온도를 상승시키는 등의 방법으로 중합을 개시시키는 방법 등으로, 중합체 입자가 물에 분산된 라텍스를 얻을 수 있다. 또는, 유기분산매를 사용하는 분산중합법으로 직접 본 발명의 바인더 조성물을 제조할 수 있다.

유화제나 분산제는 일반적인 유화중합법, 현탁중합법, 분산중합법 등에 사용되는 것이어도 좋고, 구체적인 예로는 도데실벤젠술폰산나트륨, 도데실페닐에테르술폰산나트륨 등의 벤젠술폰산염; 라우릴황산나트륨, 테트라도데실황산나트륨, 알킬나프탈렌술폰산나트륨의 포름알데히드 축합물 등의 알킬 황산염; 디옥틸술폰숙신산나트륨, 디헥실술폰숙신산나트륨 등의 술폰숙신산염; 라우린산나트륨 등의 지방산염; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르술폰이트나트륨염, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르술폰이트나트륨염 등의 에톡시술폰이트염; 알칸술폰산염; 알킬에테르인산에스테르나트륨염; 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르; 폴리옥시에틸렌소르비탄라우릴에스테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블럭공중합체 등의 비이온성 유화제 등이 있으며, 이것들은 단독으로도 2종 이상을 병용하여 사용하여도 좋다. 유화제나 분산제의 첨가량은 임의로 설정할 수 있는데, 단량체 총량 100중량부에 대하여 일반적으로 0.01~10중량부 정도이며, 중합조건에 따라서 분산제를 사용하지 않아도 좋다.

이 밖에, 분자량 조정제 등의 첨가제를 사용할 수 있다. 분자량 조정제로는, 예를 들어 t-도데실머캅탄, n-도데실머캅탄, n-옥틸머캅탄 등의 머캅탄류; 사염화탄소, 사브롬화탄소 등의 할로젠화 탄산수소류; 등을 들 수 있다. 이러한 분자량 조정제는, 중합개시전이나 중합도중에 첨가할 수 있다. 분자량 조정제는 단량체 100중량부에 대하여, 일반적으로 0.01~10중량부, 바람직하게는 0.1~5중량부의 비율로 사용된다.

중합개시제는 일반적인 유화중합, 분산중합, 현탁중합에 사용되는 것이어도 좋은데, 예를 들어 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염; 과산화수소; 벤조일퍼옥사이드, 쿠멘히드로퍼옥사이드 등의 유기 과산화물 등이 있고, 이들은 단독으로나 산성 아황산나트륨, 티오황산나트륨, 아스코르빈산 등과 같은 환원제와 병용한 레독스(redox)계 중합개시제로 사용되며, 또한, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸바레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸바레로니트릴), 4,4'-아조비스(4-시아노펜타노익산) 등의 아조화합물; 2,2'-아조비스(2-아미노디프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(N,N-디메틸렌이소부틸아미딘), 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부틸아미딘)디히드로클로라이드 등의 아미딘화합물; 등을 사용할 수 있는데, 이들은 단독으로나 2종류 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 중합개시제의 사용량은 단량체 총중량 100중량부에 대하여, 0.01~10중량부, 바람직하게는 0.1~5중량부이다.

중합온도 및 중합시간은 중합법이나 사용하는 중합개시제의 종류 등에 의해 임의로 선택할 수 있지만, 일반적으로 약 30~200℃이며, 중합시간은 0.5~30시간 정도이다. 아민류 등의 첨가제를 중합조제로 사용할 수 있다.

그리고, 이러한 방법으로 얻어지는 라텍스는 알칼리 금속(Li, Na, K, Rb, Cs) 수산화물, 암모니아, 무기 암모늄화합물(NH₄Cl 등), 유기 아민화합물(에탄올아민, 디에틸아민 등) 등이 용해되어 있는 염기성 수용액을 첨가하여 pH 5~10, 바람직하게는 5~9의 범위가 되도록 조절하여도 좋다. 이 중에서도, 알칼리 금속수산화물을 사용하면 집전체와 활성물질과의 결합성(필(peel)강도)의 측면에서 바람직하다.

또한, 여기에서 pH는 하기 조건에서 측정된다.

장치: HM-12P(동아전과공업 주식회사)

측정온도: 25℃

검파액량: 100ml

pH계의 전원을 인가하고, 30분정도 안정화시킨다. 검출부는, 순수에서 3회 이상 세척하고, 깨끗한 탈지포로 닦아둔다. 표준액에 의한 교정은 1점 교정에 의해서 행한다. pH 6.86인 중성 인산염 표준액에 전극을 침지시키고, 2, 3번 진동시켜 기포를 제거한다. 10분간 정치한 후, 측정치를 읽어서 교정한다. 교정이 종료되면, 전극을 순수로 3회 이상 세척하고 깨끗한 탈지포로 닦아둔다. 이 후, 전극을 피검액에 담그고, 2,3번 진동시켜서 기포를 제거한다. 10분간 정치한 후 pH 표시값을 읽는다.

상기 중합체입자를 분산시키는 유기 분산매는 상압에서의 비점이 80~350℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이상 300℃ 이하이며, 보다 바람직하게는 120℃ 이상 280℃ 이하인 것이며, 그것의 구체적인 예로는 이하의 것이 있다. 화합물명의 뒤에 기재된 괄호안의 숫자는 상압에서의 비점(단위는 ℃)이며, 소수점 이하는 반올림 또는 버림한 값이다. 또한, 비점에 폭이 있는 경우는 하한이 80℃ 이상인 것을 확인하여 상한을 기재하였다.

탄화수소류: 헵탄(98), n-옥탄(125), 이소옥탄(117), n-노난(150), 데칸(174), 데카린(194), α-피넨(156), β-피넨(163), δ-피넨(161), 1-클로로옥탄(182), 1,2-디클로로에탄(83), 클로로데칸(223), 테트라클로로에틸렌(121), 시클로헥산(81), 시클로헵탄(118), 메틸시클로펜탄(101), 클로로시클로헥산(144), 시클로헥센(83), 시클로

헵텐(115), 벤젠(80), 톨루엔(111), o-크실렌(144), m-크실렌(139), p-크실렌(138), 스티렌(145), 클로로벤젠(132), o-클로로톨루엔(159), m-클로로톨루엔(162), p-클로로톨루엔(162), 에틸벤젠(136), 프로필벤젠(159), 디이소프로페닐벤젠(231), 부틸벤젠(183), 이소부틸벤젠(173), n-아밀벤젠(202), 쿠멘(152) 등.

알콜류: 1-프로판올(97), 2-프로판올(82), 1-부탄올(117), t-부탄올(83), 1-펜탄올(138), 2-펜탄올(119), 3-펜탄올(116), 1-헥산올(157), 2-헵탄올(139), 3-헥산올(135), 1-옥탄올(195), 2-옥탄올(179), 벤질알콜(205), 4-t-부틸카테콜(285), 시클로펜탄올(141), 글리세린(290) 등.

케톤류: 에틸메틸케톤(80), 2-펜타논(102), 2-헥사논(127), 3-헥사논(125), 시클로펜타논(131), 시클로헥사논(156), 시클로부타논(180), 2,6-디메틸-4-헵타논(168), 이소보론(215) 등.

에테르류: 프로필에테르(91), 부틸에테르(142), 이소부틸에테르(123), n-아밀에테르(188), 이소아밀에테르(173), 메틸n-아밀에테르(100), 에틸부틸에테르(92), 에틸이소부틸에테르(81), 에틸n-아밀에테르(120), 에틸이소아밀에테르(112), 페네놀(170), 1,3-디옥산(106), 1,4-디옥산(101) 등.

에스테르류: 포름산프로필(82), 포름산부틸(107), 포름산펜틸(132), 초산이소프로필(89), 초산n-프로필(101), 초산n-부틸(126), 초산s-부틸(112), 초산t-부틸(98), 유산메틸(144), 유산에틸(154), 유산부틸(187), 안식향산메틸(200), 안식향산에틸(213) 등.

아민류: o-톨루이딘(200), m-톨루이딘(203), p-톨루이딘(200), 디메틸아닐린(194), 피페리딘(105) 등.

아미드류: N,N-디메틸포름아미드(153), N-메틸피롤리돈(202), N,N-디메틸아세트아미드(194) 등.

유황 함유 화합물류: 디메틸술폭시드(189) 등.

니트릴기 함유 화합물류: 락토니트릴(184), 에틸렌시아니드린(220), 아디포니트릴(295) 등.

산소함유 복소환 화합물: 퍼푸랄(162) 등.

질소함유 복소환 화합물류: 피리딘(116), 피롤(130), 피롤리딘(88) 등.

세로솔브아세테이트류: 에틸셀로솔브아세테이트(192) 등.

글리콜류: 에틸렌글리콜(198), 디에틸렌글리콜(186), 프로필렌글리콜(188) 등.

에틸렌글리콜알킬에테르류: 디에틸렌글리콜모노에틸에테르(195), 디에틸렌글리콜디메틸에테르(159), 디에틸렌글리콜모노부틸에테르(230), 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(222) 등.

락톤류: γ -부티로락톤(206), γ -바레로락톤(207), γ -카프로락톤(216) 등.

락탐류: β -부티로락탐(245), δ -바레로락탐(256) 등.

본 발명에 사용되는 구조단위 a, b 및 c를 적어도 보유하는 상기 중합체 입자와, 상기 단량체 조성의 범위에서 제조되는 2종 이상의 중합체로 이루어진 복합 중합체 입자이어도 좋다. 보다 구체적으로는, 복합 중합체 입자는 예를 들어 어떤 1종 이상의 중합체 성분을 일반적인 방법으로 중합하고 나서, 다른 1종 이상의 단량체 성분을 첨가하고, 일반적인 방법으로 중합시키는 방법(이단중합법) 등에 의해서 얻을 수 있다.

복합 중합체입자는 이형구조를 취하지만, 이 이형구조로는 일반적인 라텍스 분야에서 코어셸구조, 복합구조, 국재구조, 오탁이상 구조, 꿀뚜기상 구조, 라스베리상 구조 등을 말하는 구조(「접착」 34권 1호 제 13~23페이지에 기재된, 특히 제 17페이지에 기재된 도6을 참조)이다.

본 발명의 바인더 조성물에서 중합체 입자가 전해액에 용해하기 어렵다는 사실에 주목할 필요가 있다. 이 때문에, 바인더 조성물 중의 중합체 입자는 대전해액 겔함량(이하, 「겔함량」 G1라고 함)이, 50% 이상 100% 이하, 바람직하게는 60% 이상 100% 이하, 보다 바람직하게는 70% 이상 100% 이하인 것이 바람직하다. 여기에서, G1은 프로필렌카보네이트/에틸렌카보네이트/디에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/메틸에틸카보네이트=20/20/20/20/20(20℃에서의 체적비)의 조성을 갖는 혼합용매에 LiPF_6 이 1몰/ℓ의 비율로 용해되어 있는 용액인 전해액에 대한 중합체 입자의 불용분으로 산출되는 값이다.

겔함량 G1은 바인더 조성물을 약 0.1mm 두께의 중합체막이 되도록 유리기판위에 도포한 다음, 120℃에서 24시간 바람으로 건조하고, 다시 120℃에서 24시간 진공건조시켜서 얻어지는 중합체막의 중량(D1)과, 이 막을 그것의 100중량부량의 전해액에 70℃에서 74시간 침적한 다음, 200메시의 체로 여과하고, 체상에 잔류한 불용분을 120℃에서 24시간 진공건조시킨 것의 중량(D2)에 대해서 측정하고, 다음식으로 산출한 값이다.

$$\text{겔함량G1(\%)} = (D2 / D1) \times 100$$

한편, 본 발명의 바인더 조성물에서는, 중합체가 입자의 형상으로 존재하고 있다는 사실에 주목할 필요가 있다. 중합체 입자의 존재는 투과형 전자현미경법으로 확인할 수 있다. 바인더 조성물을 구성하는 유기분산매에 대한 중합체 입자의 겔함량은 50% 이상 100% 이하, 바람직하게는 60% 이상 100중량% 이하, 보다 바람직하게는 70% 이상 100% 이하인 것이, 60℃에서의 고온 충방전 사이클 특성 뿐만 아니라 고온초기 방전용량의 점에서도 바람직하다. 이 겔함량은 대 유기분산매 겔함량(이하, 「겔함량 G2」라고 함)이며, 바인더 조성물을 형성하고 있는 유기분산매에 대한 중합체 입자의 불용분으로 표시된다.

겔함량 G2는 상기 겔함량 G1의 산출방법에서 얻어지는 중합체막의 중량D1과, 이 막을 그것의 100중량부량의 유기분산매(바인더 조성물의 제조에 사용된 유기분산매와 동일한 분산매)에 30℃에서 24시간 침적한 다음, 200메시의 체로 여과하여, 체상에 잔류한 불용분을 120℃에서 24시간 진공건조시킨 것의 중량(D3)에 대해서 측정하여, 다음식으로 산출한 값이다.

$$\text{겔함량G2(\%)} = (D3 / D1) \times 100$$

또한, 본 발명에서는 바인더 조성물에, 하기 전지 전극용 슬러리의 도료성을 향상시키는 점도조정제나 유동화제 등의 첨가제를 병용할 수 있다. 이러한 첨가제로는, 카르복실메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 중합체 및 이것들의 암모늄염 및 알칼리 금속염, 폴리아크릴산나트륨 등의 폴리아크릴산염, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 아크릴산 또는 아크릴산염과 비닐알콜과의 공중합체, 무수말레인산 또는 말레인산이나 푸마르산과 비닐알콜의 공중합체, 변성 폴리비닐알콜, 변성 폴리아크릴산, 폴리에틸렌글리콜, 폴리카르복실산, 에틸렌-비닐알콜 공중합체, 초산비닐 중합체 등의 수용성 중합체 등이 있다. 이러한 첨가제의 사용비율은 필요에 따라서 자유롭게 선택할 수 있다.

그리고, 본 발명의 바인더 조성물에는, 상기 중합체 이외의 중합체(이하, 「기타 중합체」라고 함)가 용존 또는 입자상으로 포함되어 있어도 좋다.

이러한 중합체의 첨가량은 중합체 입자 1중량부에 대하여 5중량부 이하가 바람직하다.

2. 전지 전극용 슬러리

본 발명의 바인더 조성물에, 하기 활성물질이나 첨가제를 혼합하여 본 발명의 슬러리를 제조한다.

(활성물질)

활성물질은 일반적으로 리튬이온 이차전지에 사용되는 것이라면, 어느 것이어도 사용할 수 있다.

음극 활성물질로는, 비정질 카본, 흑연, 천연흑연, MCMB, 피치계 탄소섬유 등의 탄소질 재료, 폴리아센 등의 도전성 고분자;

$A_xM_yO_z$ (단, A는 알칼리 금속이나 전이금속, M은 Co, Ni, Al, Sn, Mn 등의 전이금속에서 선택된 1종 이상, O는 산소 원자를 나타내며, x, y, z 는 각각 $1.10 \geq x \geq 0.05$, $4.00 \geq y \geq 0.85$, $5.00 \geq z \geq 1.5$ 의 범위의 수이다)로 표시되는 복합 금속산화물이나 기타 금속산화물; 등을 나타낸다.

양극 활성물질로는, 일반적인 리튬이온 이차전지로 사용되는 것이라면, 특별히 제한되지 않는데, 예를 들어 TiS_2 , TiS_3 , 비정질 MoS_3 , $Cu_2V_2O_3$, 비정질 $V_2O-P_2O_5$, MoO_3 , V_2O_5 , V_6O_{13} 등의 전이금속산화물이나 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등의 리튬함유기 함유 복합 금속산화물 등이 있다. 더욱이, 폴리아세틸렌, 폴리-p-페닐렌 등의 도전성 고분자 등 유기계 화합물을 사용할 수 있다.

본 발명의 전지 전극용 슬러리 중의 활성물질의 양은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 일반적으로 중합체입자(바인더 조성물 중의 고형분)에 대하여 중량기준으로 1~1,000배, 바람직하게는 2~500배, 보다 바람직하게는 3~500배, 보다 더 바람직하게는 5~300배가 되도록 배합한다. 활성물질이 너무 적으면, 집전체에 형성된 활성물질층에 불활성한 부분이 많아지고, 전극으로서의 기능이 불충분하게 된다. 또한, 활성물질의 양이 너무 많으면 활성물질이 집전체에 충분히 고정되지 않고 탈락되기 쉬워진다. 또한, 전극용 슬러리에 분산매인 물을 추가하여 집전체에 도포하기 쉬운 농도로 조절하여 사용할 수 있다.

(첨가제)

필요에 따라, 본 발명의 슬러리에는 바인더 조성물에 첨가된 것과 동일한 점도조정제나 유동화제를 첨가하여도 좋고, 또한 흑연, 활성탄 등의 카본이나 금속분과 같은 도전재 등을, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다.

3. 리튬이온 이차전지 전극

본 발명의 전극은, 상기 본 발명의 슬러리를 금속박 등의 집전체에 도포하고, 건조하여 집전체 표면에 활성물질을 고정함으로써 제조된다. 본 발명의 전극은 양극, 음극중 어느 것이어도 좋다.

집전체는 도전성 재료로 이루어진 것이라면 특별히 한정되지는 않지만, 일반적으로, 철, 동, 알루미늄, 니켈, 스테인레스 등의 금속제인 것을 사용한다. 형상도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로 두께가 0.001~0.5mm 정도인 시트상인 것을 사용한다.

슬러리를 집전체에 도포하는 방법도 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 독터-블레이드법, 딥(dip)법, 리버스롤법, 다이렉트롤법, 그라비아법, 엑스톨레이션법, 침적, 귀알도포법 등으로 도포한다. 도포하는 양도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유기분산매를 건조 등의 방법으로 제거한 후에 형성되는 활성물질층의 두께가 일반적으로 0.005~5mm, 바람직하게는 0.01~2mm가 되는 정도의 양이다. 건조방법도 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍으로 건조, 진공건조, (원)적외선이나 전자선 등의 조사에 의해 건조하는 것이 있다. 건조조건은 일반적으로는 응력집중이 일어나서 활성물질층에 균열이 생기거나, 활성물질층이 집전체에서 박리되지 않는 정도의 속도범위중에서, 가능한 한 빨리 유기분산매를 제거할 수 있도록 조정한다.

그리고, 건조후의 집전체를 프레스함으로써 전극을 안정화시켜도 좋다. 프레스방법은 금형 프레스나 롤프레스 등의 방법이 있다.

4. 리튬이온 이차전지

본 발명의 리튬이온 이차전지는 전해액이나 본 발명의 리튬이온 이차전지용 전극을 포함하는데, 필요에 따라서 세퍼레이터 등의 부품을 사용하여, 일반적인 방법으로 제조되는 것이다. 예를 들어, 다음의 제조방법이 있다. 즉, 양극과 음극을 세퍼레이터를 통하여 포개어 맞추고, 전지형상을 따라 감은 다음, 꺾어서 전지용기에 넣고, 전해액을 주입하여 입구를 봉한다. 전지의 형상은 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등의 어느 것이어도 좋다.

전해액은 일반적으로, 리튬이온 이차전지용으로 사용되는 것이면 어느 것이어도 좋고, 음극활성 물질, 양극활성 물질의 종류에 따라서 전지로 기능을 발휘하는 것을 선택하면 좋다.

전해질로는, 예를 들어 종래부터 공지된 리튬염이면 어느 것이어도 사용할 수 있는데, LiClO_4 , LiBF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, 저급 지방족 카르복실산 리튬 등이 있다.

이러한 전해질을 용해시키는 용매(전해액 용매)는 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 카보네이트류; γ -부틸락톤 등의 락톤류; 트리메톡시메탄, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸에테르, 2-에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 디메틸술폭시드 등의 술폭시드류; 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 등의 옥소란류; 아세티트릴이나 니트로메탄 등의 질소함유 화합물류; 포름산메틸, 초산메틸, 초산에틸, 초산부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸 등의 유기산 에스테르류; 인산트리에스테르나 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산디프로필과 같은 탄산디에스테르 등의 무기산에스테르류; 디그라임류; 트리그라임류; 술포란류; 3-메틸-2-옥사조리딘 등의 옥사조리딘류; 1,3-프로판술포, 1,4-부탄술포, 나프타술포 등의 술포류; 등의 단독이나 2종 이상의 혼합용매를 사용할 수 있다.

실시에

이하에, 실시예를 참고로 하여 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이러한 것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에서 부 및 %는 특별히 언급되지 않으면 중량기준이다.

실시에 및 비교예중의 전극 및 전지의 평가는 이하의 방법으로 행하였다.

① 구부림: 전극을 폭 3cm × 길이 9cm 로 절단하고, 길이방향의 정중심(단부로부터 4.5cm 되는 곳)을 직경 1mm의 스테인레스봉을 기둥으로 하여 180° 구부린 경우에 구부러진 부분의 도막의 상태에 대해서, 10매의 전극편을 평가하고, 10매 전부에 균열 또는 박리가 전혀 발생하지 않은 경우를 A, 1매 이상에 1개소 이상의 균열 또는 박리가 발생한 경우를 B로 하여, 2단계법으로 평가하였다.

② 필강도: 전극을 상기 ①과 동일하게 절단하고, 이것에 테이프(셀로테이프:니치반 제품, JIS Z1522로 규정)를 접착시켜서 전극을 고정시키고, 테이프를 한번에 박리한 경우의 강도(g/cm)를 각 10매씩 측정하여, 그 평균치를 구하였다.

③ 고온 초기 방전용량: 하기 고온충방전 사이클 특성 측정시에 측정되는 3사이클째의 방전용량이다.

④ 고온 충방전 사이클 특성: 하기 방법으로 제조한 코인형 전지를 사용하여 65°C 분위기하, 음극시험(실시예1~4, 비교예1~2)은 양극을 금속 리튬으로 0V~1.2V까지, 양극시험(실시예5~8, 비교예3~4)은 음극을 금속리튬으로 3V~4.2V까지, 0.1C의 정전류법으로 3사이클째의 방전용량(단위=mAh/g(활성물질 당))과 50 사이클째의 방전용량(단위=mAh/g(활성물질 당))을 측정하고, 3사이클째의 방전용량에 대하여 50사이클째의 방전용량 비율을 백분율로 산출한 값으로서, 그 값이 크면 클수록 용량감이 적어서 좋다.

코인형 전지의 제조는, 전극 슬러리를 알루미늄박(두께 20 μ m)에, 또한 음극 슬러리를 동박(두께 18 μ m)에 각각 독터 블레이드법으로 균일하게 도포하고, 120℃에서 15분동안 건조기에서 건조한 다음, 다시 진공건조기에서 5mmHg, 120℃에서 2시간 감압건조한 다음, 2축의 롤 프레스로 활성물질 밀도가 양극이 3.2g/cm², 음극이 1.3g/cm²로 되도록 압축하였다. 이 전극을 직경 15mm의 원형으로 잘라내어, 직경 18mm, 두께가 25 μ m의 원형 폴리프로필렌제인 다공막으로 이루어진 세퍼레이터를 개재시켜서, 서로 활성물질이 대향하여, 외장용기 저면에 양극의 알루미늄박 또는 금속리튬이 접촉하도록 배치하고, 다시 음극의 동박 또는 금속리튬 상에 액기스 밴드메탈을 넣고, 폴리프로필렌제인 개스킷을 설치한 스테인레스동제인 코인형 외장용기(직경 20mm, 높이 1.8mm, 스테인레스동 두께 0.25mm)중에 수납하였다. 이 용기중에 전해액을 공기가 남아있지 않도록 주입하고, 폴리프로필렌제 개스킷을 개재시켜서 외장용기에 두께 0.2mm인 스테인레스동의 캡을 덮어서 고정시키고, 전지판을 밀봉시켜, 직경 20mm, 두께 약 2mm의 코인형 전지를 제조하였다. 전해액은 LiPF₆의 1몰/l, 프로필렌카보네이트/에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/디메틸카보네이트/메틸에틸카보네이트 = 20/20/20/20/20(20℃에서의 체적비)용액을 사용하였다.

(실시예1)

아크릴산2-에틸헥실 82부, 아크릴산 5부, 부타디엔 10부, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 3부, 도데실벤젠술폰산나트륨 2부 및 과황산칼륨 0.3부에 물 250부를 첨가하고, 중합관에서 온도 60℃, 8시간 중합하였다. 그리고 나서, 실온까지 냉각한 다음, 10%의 암모니아 수용액을 첨가하여 pH6으로 조정하고, pH 조정 라텍스를 얻었다.

그런 다음, 이 pH 조정시킨 라텍스에, 유기 분산매로 N-메틸피롤리돈(이하, 「NMP」라고 하기로 함)을 첨가한 후, 어스퍼레이터를 사용한 감압하, 80℃ 수욕의 조건에서 증발기로 수분이 800ppm이 될때까지 증발증류하여 제거하고, 중합체 입자(고형분)가 13%인 NMP 분산액을 얻었다.

중합체 입자분에서 2배로 상당분의 NMP 분산액, 에틸렌-비닐알콜 공중합체 2부, 천연흑연 96부에 NMP를 더 첨가하여 교반하고, 고형분 농도가 42%인 슬러리를 제조하였다. 여기에서 얻어진 슬러리를 사용하여 상기 방법으로 음극전극을 얻었다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표1에 표시한다.

(실시예2)

사용하는 단량체 등을 표1에 기재되어 있는 것으로 변경한 것 이외에는, 실시예1과 동일하게 하여 중합하였다. 마찬가지로 냉각한 다음, 5%의 수산화리튬 수용액을 첨가하여 pH7로 조정하고, pH 조정 라텍스를 얻었다.

이 pH 조정 라텍스를 사용한 것 이외에는 실시예1과 마찬가지로 중합체 입자의 NMP 분산액을 제조하고, 음극전극을 제조하였다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표1에 표시한다.

(실시예3)

사용되는 단량체 등을 표1에 기재한 대로 변경한 것 이외에는, 실시예1과 동일하게 하여 중합하였다. 마찬가지로 냉각한 다음, 5%의 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 pH7로 조정하고, pH 조정 라텍스를 얻었다.

이 pH 조정 라텍스를 사용한 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 중합체 입자의 NMP 분산액을 제조하고, 음극전극을 제조하였다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표1에 표시한다.

(실시예4)

사용되는 단량체 등을 표1에 기재한 대로 변경한 것 이외에는, 실시예1과 동일하게 하여 중합하였다. 마찬가지로 냉각한 다음, 5%의 수산화칼륨 수용액을 첨가하여 pH7로 조정하고, pH 조정 라텍스를 얻었다.

이 pH 조정 라텍스를 사용한 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 중합체 입자의 NMP 분산액을 제조하고, 음극전극을 제조하였다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표1에 표시한다.

(비교예1)

사용되는 단량체 등을 표1에 기재한 대로 변경한 것 이외에는, 실시예2과 동일하게 하여 중합하였다. 마찬가지로 냉각한 다음, 10%의 암모니아 수용액을 첨가하여 pH7로 조정하고, pH 조정 라텍스를 얻었다.

이 pH 조정 라텍스를 사용한 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 중합체 입자의 NMP 분산액을 제조하고, 음극전극을 제조하였다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표1에 표시한다.

(비교예2)

사용되는 단량체 등을 표1에 기재한 대로 변경한 것 이외에는, 실시예2과 동일하게 하여 중합하였다. 마찬가지로 냉각한 다음, 10%의 암모니아 수용액을 첨가하여 pH7로 조정하고, pH 조정 라텍스를 얻었다.

이 pH 조정 라텍스를 사용한 것 이외에는, 실시예1과 마찬가지로 중합체 입자의 NMP 분산액을 제조하고, 음극전극을 제조하였다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표1에 표시한다.

		실시에				비교예	
		1	2	3	4	1	2
중합체 조성	구조단위 a부여단량체 (부) 아크릴산 2-에틸헥실 아크릴산에틸 아크릴산부틸 메타크릴산 2-에틸헥실	82 — — —	72 3 — —	— — 70 —	— — — 87	72 3 — —	72 3 — —
	구조단위 b부여단량체 (부) 아크릴산 메타크릴산	5 —	— 25	10 15	— —	— 25	— 25
	구조단위 c부여단량체 (부) 1,3-부타디엔	10	—	5	2	—	35
	구조단위 d부여단량체 (부) 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 디비닐벤젠	3 —	— —	— —	— 10	— —	— —
	기타 단량체 (부) 스티렌	—	—	—	1	30	—
	유화제, 현탁제 (부) 도데실벤젠술폰산 나트륨 폴리옥시에틸렌노닐 페닐에테르	2 —	2 —	3 —	— 5	2 —	2 —
	중합개시제 (부) 과황산칼륨 과황산암모늄	0.3 —	— 0.3	— 0.3	— 0.3	— 0.3	— 0.3
	겔함량 (%) G1 G2	92 95	94 92	86 96	95 97	79 83	80 85
	구부림 필강도 (g/cm) 고온 초기방전용량 (mAh/g) 고온 충방전 사이클특성 (%)	A 31 311 65	A 41 313 65	A 43 295 70	A 36 308 68	A 24 263 39	A 27 244 46

(실시예5)

실시예1에서 얻은 중합체 입자의 NMP 분산액을 고형분 1.5부, 에틸렌-비닐알콜 공중합체 1.5부, 활성물질로 천연층 연 대신에 코발트산 리튬 92부 및 도전제로 카본블랙 5부를 혼합하고, 고형분이 55%가 되도록 NMP를 더 첨가하여, 교반기로 균일한 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 사용하여 상기 방법으로 양극전극을 제조하였다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표2에 표시한다.

(실시예6)

실시예2에서 얻은 중합체 입자의 NMP 분산액을 사용한 것 이외에는, 실시예5와 마찬가지로 하여 양극전극을 얻었다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표2에 표시한다.

(실시예7)

실시예3에서 얻은 중합체 입자의 NMP 분산액을 사용한 것 이외에는, 실시예5와 마찬가지로 하여 양극전극을 얻었다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표2에 표시한다.

(실시예8)

실시예4에서 얻은 중합체 입자의 NMP 분산액을 사용한 것 이외에는, 실시예5와 마찬가지로 하여 양극전극을 얻었다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표2에 표시한다.

(비교예3)

비교예1에서 사용된 중합체 입자의 NMP 분산액을 사용한 것 이외에는, 실시예5와 마찬가지로 하여 양극전극을 얻었다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표2에 표시한다.

(비교예4)

비교예2에서 사용된 중합체 입자의 NMP 분산액을 사용한 것 이외에는, 실시예5와 마찬가지로 하여 양극전극을 얻었다. 중합체의 겔함량 및 전극, 전지의 평가결과를 표2에 표시한다.

		실시에				비교예	
		5	6	7	8	3	4
중합체 조성	구조단위 a부여단량체 (부) 아크릴산 2-에틸헥실 아크릴산에틸 아크릴산부틸 메타크릴산 2-에틸헥실	8 2 — — —	7 2 3 — —	— — 7 0 —	— — — 8 7	7 2 3 — —	7 2 3 — —
	구조단위 b부여단량체 (부) 아크릴산 메타크릴산	5 —	— 2 5	1 0 1 5	— —	— 2 5	— 2 5
	구조단위 c부여단량체 (부) 1,3- 부타디엔	1 0	—	5	2	—	3 5
	구조단위 d부여단량체 (부) 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 디비닐벤젠	3 —	— —	— —	— 1 0	— —	— —
	기타 단량체 (부) 스티렌	—	—	—	1	3 0	—
중합조건	유화제, 현탁제 (부) 도데실벤젠술폰산 나트륨 폴리옥시에틸렌노닐 페닐에테르	2 —	2 —	3 —	— 5	2 —	2 —
	중합개시제 (부) 과황산칼륨 과황산암모늄	0. 3 —	— 0. 3	— 0. 3	— 0. 3	— 0. 3	— 0. 3
	젤함량 (%) G1 G2	9 2 9 5	9 4 9 2	8 6 9 6	9 5 9 7	7 9 8 3	8 0 8 5
평가결과	구부림	A	A	A	A	A	A
	필강도 (g / c m)	6 8	7 2	7 9	6 9	5 0	5 3
	고온초기방전용량 (mAh/g)	1 1 6	1 1 5	1 1 1	1 2 0	1 0 3	1 0 1
	고온 증방전 사이클특성 (%)	6 1	6 0	6 2	6 4	3 4	3 9

이상의 결과로부터, 중합체 입자의 구조단위a와, 구조단위b 및/또는 구조단위c가 상기 특정비율이며, 또 이들 단위합계가 80% 이상인 경우에 고온시의 전지특성이 우수한 리튬이온 이차전지가 얻어질 수 있다는 것이 판명되었다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 바인더 조성물을 리튬이온 이차전지의 전극제조에 사용하면 65℃ 이상의 고온에서의 충방전 사이클 특성이 우수하고, 또 집전체와의 결합성도 우수한 리튬이온 이차전지를 제조할 수 있다.

따라서, 상기 리튬이온 이차전지는 노트북 컴퓨터 및 휴대단말 전화, PDA 등의 휴대단말의 전원으로 유용하며, 고성능화, 소형화, 박형화, 경량화된 제품이 얻어진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(1) 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 에스테르 단량체에서 유래한 구조단위(a)와, 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체에서 유래한 구조단위(b) 및 공역디엔 단량체에서 유래한 구조단위(c)중에서 선택된 1종 이상의 구조단위를 보유하고,

(2) 구조단위(a) / (구조단위(b) + 구조단위(c)) = 99~60/1~40((a) + (b) + (c) = 100 인 경우의 중량비)이며,

(3) 구조단위(a), 구조단위(b), 및 구조단위(c)의 합계가 전 구조단위에 대하여 80중량% 이상인

(4) 모노에틸렌성 방향족 탄화수소 단량체에서 유래한 구조단위를 실질적으로 보유하지 않는 중합체 입자가,

(5) 상압에서 비점이 80℃~350℃인 유기분산매중에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 중합체 입자의, 하기 전해액에 대하여 불용분으로 산출되는 젤함량이 50~100%인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

전해액: 프로필렌카보네이트/에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/디메틸카보네이트/메틸에틸카보네이트 = 20/20/20/20/20(20℃에서의 체적비)의 조성을 갖는 혼합용매에 LiPF₆이 1몰/ℓ 비율로 용해되어 있는 용액.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 바인더 조성물중의 중합체 입자 함유량이, 조성물 중량에 기초하여 0.2~80중량%인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 입자는 니트릴기를 보유하는 단량체에서 유래하는 구조단위를 실질적으로 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 구조단위(a)를 부여하는 모노에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르 단량체는, 알콜잔기중에 알킬기 또는 치환 알킬기를 보유하는 아크릴산, 메타크릴산 및 크로톤산중에서 선택된 1종 이상의 모노에틸렌성 불포화 모노카르복실산에스테르인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 구조단위(b)를 부여하는 모노에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체는, 아크릴산, 메타크릴산 및 크로톤산 중에서 선택된 모노에틸렌성 불포화 모노카르복실산, 및 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산 및 이타콘산중에서 선택된 모노에틸렌성 불포화 디카르복실산 및 그것의 산무수물중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 구조단위(c)를 부여하는 공역디엔 단량체는, 1,3-부타디엔, 1,3- 및 2,3-펜타디엔, 이소프렌, 1,3- 및 2,4-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 및 1,3-헵타디엔중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 입자는 다관능 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조단위(d)를 전체 구조단위에 대하여 0.1~20중량% 더 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 입자의, 상기 유기용매에 대하여 불용분으로 산출되는 겔함량이 50~100중량%인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 바인더 조성물.

청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 바인더 조성물과 활성물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지 전극용 슬러리.

청구항 11.

제10항에 기재된 슬러리를 사용하여 제조되는 리튬이온 이차전지용 전극.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 슬러리를 두께가 0.001~0.5mm인 시트상 도전체에 도포건조한 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 전극.

청구항 13.

제11항 또는 제12항에 기재된 전극을 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지.